

**Oxidn. of organic substances in sewage plant sludge**

**Patent number:** DE4407564  
**Publication date:** 1995-09-14  
**Inventor:** GRADL TONI DR (DE)  
**Applicant:** GRADL TONI DR (DE)  
**Classification:**  
**- international:** C02F1/72; C02F1/36; C02F11/06; C02F11/04;  
C02F11/12; C02F3/28; C07B33/00; C07B35/06;  
C07B63/00; C07C7/148; C12P5/02; A01N37/16;  
C07C409/26; B01J31/02; C12N13/00  
**- european:** A61L11/00; C02F1/36; C12N1/00; C12N13/00;  
C12P5/02; C07B33/00  
**Application number:** DE19944407564 19940308  
**Priority number(s):** DE19944407564 19940308

**Abstract of DE4407564**

Oxidn. of organic substances and/or microorganisms comprises simultaneous action of an oxidising agent and ultra-sonic energy on the treatment prod. Oxidn. takes place in the presence of a phase transfer catalyst, pref. alginic acid silyl ester. The oxidising agent is peracetic acid, hydrogen peroxide and/or ozone. The treatment prod. is passed over a treatment opening or gap provided with at least one ultra-sonic emitter. The oxidising agent and the opt. catalyst are added to the prod. in the gap. A wall which reflects ultra-sonic energy is located opposite the treatment gap. The width of the gap lies between one quarter to a whole wavelength. Ultra-sonic energy with frequency of ca. 10-50 Hz and an output greater than 0.9 W/cm<sup>2</sup> is used.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①⑫ **Offenlegungsschrift**  
①⑩ **DE 44 07 564 A 1**

②① Aktenzeichen: P 44 07 564.2  
②② Anmeldetag: 8. 3. 94  
④③ Offenlegungstag: 14. 9. 95

⑥① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 02 F 1/72**  
C 02 F 1/36  
C 02 F 11/06  
C 02 F 11/04  
C 02 F 11/12  
C 02 F 3/28  
C 07 B 33/00  
C 07 B 35/06  
C 07 B 63/00  
C 07 C 7/148  
C 12 P 5/02  
A 01 N 37/16  
// C07C 409/26;B01J  
31/02,C12N 13/00

BEST AVAILABLE COPY  
1 V 495 1074 ED  
DE 44 07 564 A 1

⑦① Anmelder:  
Gradl, Toni, Dr., 94371 Rattenberg, DE

⑦④ Vertreter:  
Wasmeier, A., Dipl.-Ing.; Graf, H., Dipl.-Ing.,  
Pat.-Anwälte, 93055 Regensburg

⑦② Erfinder:  
gleich Anmelder

⑤④ Verfahren zur Oxidation von organischen Stoffen und/oder Mikroorganismen in einem Behandlungsgut, nämlich in Deponiesickerwasser oder in Suspensionen von Mikroorganismen, vorzugsweise in einem Schlamm aus biologischen Kläranlagen

⑤⑦ Die Erfindung bezieht sich auf ein neuartiges Verfahren zur Oxidation von organischen Substanzen und/oder Mikroorganismen in einem Behandlungsgut, nämlich in Deponiesickerwasser oder in Suspensionen von Mikroorganismen, vorzugsweise in einem Schlamm aus einer biologischen Kläranlage.

DE 44 07 564 A 1

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Oxidation von organischen Stoffen und/oder Mikroorganismen in einem Behandlungsgut und dabei speziell auf ein Verfahren zur Oxidation von organischen Stoffen im Sickerwasser von Deponien sowie zur Oxidation von Suspensionen von Mikroorganismen, insbesondere von Schlämmen aus biologischen Kläranlagen.

Es ist grundsätzlich bekannt, daß sich einige organische Stoffe mit Hilfe von Oxidationsmitteln, wie Wasserstoffperoxid, Peressigsäure oder Ozon oxidieren lassen, wobei allerdings bei schwer abbaubaren Stoffen, wie beispielsweise bei Müllhuminsäuren, eine solche Oxidation durch Verwendung eines der vorgenannten Oxidationsmittel nicht möglich. Gleiches gilt für viele organische Halogenverbindungen (AOX; adsorbierbare organische Halogenverbindungen), mit denen insbesondere das Sickerwasser aus Deponien häufig stark belastet ist.

Grundsätzlich bekannt ist es weiterhin auch, daß sich Mikroorganismen mit Hilfe von Oxidationsmitteln oxidieren und dadurch zerstören bzw. abtöten lassen. Dies ist bisher aber nur möglich, wenn eine unwirtschaftlich große Menge an dem jeweiligen Oxidationsmittel zum Einsatz kommt.

Bei Deponien fallen Sickerwässer in hochorganisch belasteter Form an, wobei in der Regel der überwiegende Teil der organischen Stoffe biologisch schwer abbaubar ist. Die Reinigung von Sickerwässern aus Deponien stellt daher seit langem ein ernstes Problem dar, für welches es bisher eine wirtschaftliche Lösung nicht gibt. Die bisher üblichen Verfahren, wie Eindampfung, Umkehrosmose mit Konzentratbehandlung oder Adsorption an Aktivkohle sind aufwendig und teuer.

In biologischen Kläranlagen entstehen durch Absetzvorgänge Primärschlämme und durch Verstoffwechselung von biologisch abbaubaren Stoffen durch Bakterien in Belebungs- oder Tropfkörperverfahren Überschußschlämme (Bakteriensuspension), die vielfach einer Faulung zur Erzeugung von Biogas (in der Hauptsache Methan) unterzogen werden, wobei Faulschlamm anfällt.

Die Verwendung derartiger Schlämme als Dünger wird zunehmend erschwert, so daß in vielen Fällen nur eine Deponierung oder eine Verbrennung bleibt. Beide Entsorgungskonzepte sind aber bisher mit hohen Kosten verbunden. Die anfallenden Schlämme lassen sich nur sehr schlecht entwässern. Außerdem ist eine Entwässerung nur unter Zugabe großer Mengen an teuren Konditionierungsmitteln möglich. Die Schlämme enthalten einen hohen Anteil an organischer Substanz, vor allem im Inneren der Zellen der Mikroorganismen. Diese organischen Zellinhaltsstoffe sind aber biologisch schwer angreifbar, obwohl es von großem Nutzen insbesondere auch für die Deponierung wäre, die anfallenden Schlammmenge nach Volumen und Trockensubstanzmenge zu reduzieren.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren aufzuzeigen, mit dem es möglich ist, auch schwer abbaubare biologische Substanzen sowie schwer angreifbare Mikroorganismen wirtschaftlich unter Verwendung eines Oxidationsmittels zu oxidieren und hierdurch die biologische Abbaubarkeit organischer Substanzen sowie der Mikroorganismen wesentlich zu erhöhen.

Zur Lösung dieser Aufgabe ist ein Verfahren entsprechend dem kennzeichnenden Teil des Patentanspruchs 1 ausgebildet.

Durch die gleichzeitige Beaufschlagung des Behandlungsgutes mit Ultraschall wird eine innige Durchmischung des flüssigen Behandlungsgutes erreicht. Weiterhin ergeben sich durch die Ultraschallbehandlung zwischen den zu oxidierenden Stoffen (biologisch schwer abbaubare organische Stoffe und/oder Mikroorganismen bzw. Bakterienzelle) durch die innige Durchmischung große Phasengrenzflächen, an denen es dann möglich ist, mit Hilfe der Oxidationsmittel die gewünschte Oxidation durchzuführen.

Für die Oxidation können die Oxidationsmittel, wie z. B. Peressigsäure oder Wasserstoffperoxid und/oder Ozon wirtschaftlich in reduzierten Mengen eingesetzt werden, was ohne die Beaufschlagung des Behandlungsgutes mit Ultraschall nicht möglich wäre.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform ist dem Behandlungsgut auch ein Phasentransferkatalysator beigegeben. Als solcher Katalysator eignet sich beispielsweise Algin säuresilylester. Durch den Zusatz dieses Phasentransferkatalysators wird die Oxidation noch weiter wesentlich beschleunigt.

Durch die Behandlung von Sickerwässern nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, die biologische Abbaubarkeit der in diesen Sickerwässern enthaltenen schwer abbaubaren Stoffe (Müllhuminsäuren, AOX) derart zu erhöhen, daß eine anschließende biologische Reinigung der Sickerwässer möglich ist. Die extrem hohen Behandlungskosten der derzeit üblichen Verfahren, wie der Eindampfung, der Umkehrosmose mit Konzentratbehandlung oder der Adsorption an Aktivkohle können vermieden werden, d. h. die Kosten für die Behandlung von Sickerwässern können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren und einer anschließenden biologischen Reinigung um ein Vielfaches unter die Kosten der derzeit üblichen Verfahren zur Entsorgung und Reinigung von Sickerwässern gesenkt werden.

Werden biologische Schlämme aus biologischen Kläranlagen, d. h. Primärschlämme und/oder Überschußschlämme und/oder Faulschlämme mit dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt, so wird mit diesem Verfahren eine Zerstörung der Zellstruktur der Mikroorganismen erreicht, so daß nach der Behandlung nur noch leere Zellhüllen als absetzbare Stoffe verbleiben, während der größte Teil (die Zellinhaltsstoffe) in echte oder kolloidale Lösungen übergeht. Der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelte Schlamm läßt sich somit wesentlich leichter und besser entwässern. Zur Entwässerung ist auch nur ein ganz geringer Einsatz an Konditionierungsmitteln notwendig.

Die in echte oder kolloidale Lösung gegangenen Stoffe können erneut einem mikrobiologischen Abbau unterworfen werden. Dies kann beispielsweise im aeroben biologischen Teil einer Kläranlage (Belebtschlamm-Tropfkörperverfahren) erfolgen, vorzugsweise dient der behandelte Schlamm aber als Protonendonator für die Denitrifikation. Hierdurch wird das vielfach sehr ungünstige Verhältnis zwischen leicht abbaubaren Verbindungen und dem Nitratgehalt des nitrifizierten Abwassers verbessert. Weiterhin besteht auch die Möglichkeit, die nach der Behandlung mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen echt oder kolloidal gelösten organischen Stoffe zusammen mit den anfallenden Schlämmen auszufaulen und so zur Erzeugung von Biogas zu nutzen, welches als Energieträger zur Energieerzeugung verwendet werden kann.

Die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens auf Schlämme von biologischen Kläranlagen hat u. a. den Vorteil, daß die im Zellinneren vorhandenen Stoffe

in echte oder kolloidale Lösungen übergehen, wodurch die anfallenden Schlammengen verringert werden.

Die Fig. 1 und 2 zeigen in vereinfachter schematischer Darstellung im Querschnitt sowie im Längsschnitt einen Behandlungsspalt 1, durch den das Behandlungsgut hindurchgeführt wird und in dem dieses Behandlungsgut mit Ultraschall bzw. mit Ultraschallenergie beaufschlagt wird.

Der Behandlungsspalt 1 besitzt bei der dargestellten Ausführungsform einen rechteckförmigen Querschnitt und ist beispielsweise von einem sprechenden Rohr- oder Kanalabschnitt gebildet, der von dem Behandlungsgut durchströmt wird. Begrenzt ist der Behandlungsspalt 1 von zwei einander gegenüberliegenden horizontalen Flächen 2 und 3 sowie von zwei seitlichen vertikalen Flächen 4.

An der Fläche 2 ist ein Ultraschall-Geber 5 vorgesehen, der zumindest über eine Teillänge des Behandlungsspaltes 1 die Begrenzungsfläche bildet. Der Ultraschallgeber 5 (elektromechanischer Wandler) erzeugt innerhalb des Spaltes 1 ein Ultraschall-Signal mit einer vorgegebenen Frequenz, beispielsweise im Bereich zwischen 10 und 50 kHz und mit einer ausreichenden Leistung, d. h. beispielsweise mit einer Leistungsdichte von mehr als 0,9 W/cm<sup>2</sup>. Angesteuert wird der Ultraschallgeber 5 durch einen elektrischen Signalgeber 6. Der Abstand zwischen dem Ultraschallgeber 5, d. h. der Ebene der Begrenzungsfläche 2 und der Begrenzungsfläche 3 ist so gewählt, daß dieser Abstand a etwa zwischen einer vollen und einer viertel Wellenlänge des Ultraschalls liegt. In Strömungsrichtung vor dem Ultraschallgeber 5 sind Düsen 7 und 8 vorgesehen, über die das Oxidationsmittel und der Phasentransferkatalysator unmittelbar vor der Ultraschallbehandlung in das Behandlungsgut eingebracht werden.

Die Erfindung wurde voranstehend an Ausführungsbeispielen beschrieben. Es versteht sich, daß zahlreiche Änderungen sowie Abwandlungen möglich sind, ohne daß dadurch der der Erfindung zugrundeliegende Erfindungsgedanke verlassen wird.

#### Bezugszeichenliste

- 1 Behandlungsspalt
- 2, 3, 4 Begrenzungsfläche
- 5 Ultraschallgeber
- 6 elektrische Generator
- 7, 8 Düse.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Oxidation von organischen Substanzen und/oder Mikroorganismen in einem Behandlungsgut, nämlich in Deponiesickerwasser oder in Suspensionen von Mikroorganismen, vorzugsweise in einem Schlamm aus einer biologischen Kläranlage, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidation durch Einwirken eines Oxidationsmittels auf das Behandlungsgut bei gleichzeitiger Beaufschlagung des Behandlungsgutes mit Ultraschall erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidation bei Anwesenheit eines Phasentransferkatalysators erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsmittel Peressigsäure oder Wasserstoffperoxid und/oder Ozon verwendet wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1—3, da-

durch gekennzeichnet, daß als Phasentransferkatalysator Alginsäuresilyester verwendet wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1—4, dadurch gekennzeichnet, daß das mit dem Oxidationsmittel versetzte Behandlungsgut durch eine Behandlungsöffnung oder einen Behandlungsspalt (1) geleitet wird, an dem wenigstens ein Ultraschallgeber (5) vorgesehen ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsmittel sowie ggf. auch der Phasentransferkatalysator dem Behandlungsgut beim Eintritt in den Behandlungsspalt (1) beigegeben werden.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Behandlungsgut durch einen Behandlungsspalt (1) geleitet wird, der zwischen dem wenigstens einen Ultraschallgeber (5) und einer von diesem beabstandeten, Ultraschall reflektierenden Wand (3) gebildet ist.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Breite (a) des Spaltes (1) so eingestellt ist, daß sie zwischen einem Viertel und einer vollen Wellenlänge liegt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1—8, dadurch gekennzeichnet, daß das Behandlungsgut mit Ultraschall mit einer Frequenz zwischen etwa 10 und 50 kHz beaufschlagt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1—9, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Oxidation von organischen Halogenverbindungen in Deponiesickerwässern dient.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1—10, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Oxidation von Müllhuminsäuren in Deponiesickerwässern dient.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1—11, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Oxidation des Überschußschlammes und/oder des Primärschlammes und/oder des Faulschlammes aus biologischen Kläranlagen dient.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Oxidation eines vollständigen oder teilweisen Gemisches aus Überschußschlamm, Primärschlamm und/oder Faulschlamm aus biologischen Kläranlagen dient.

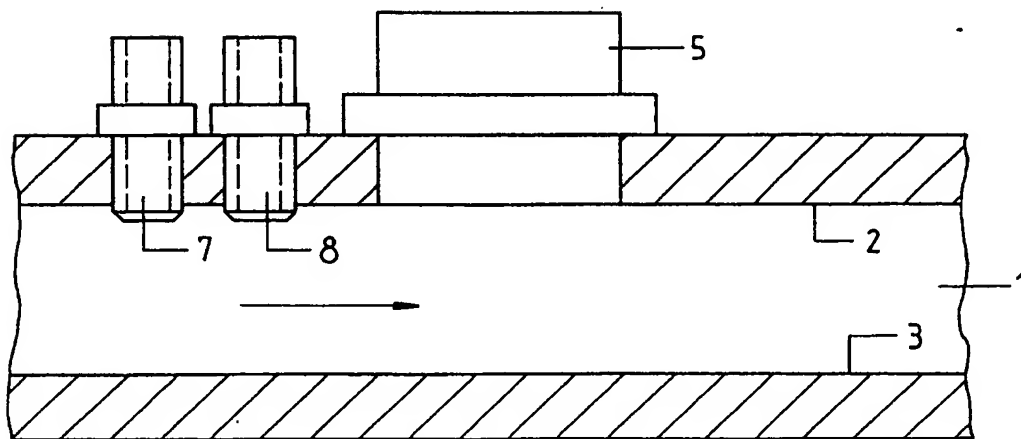
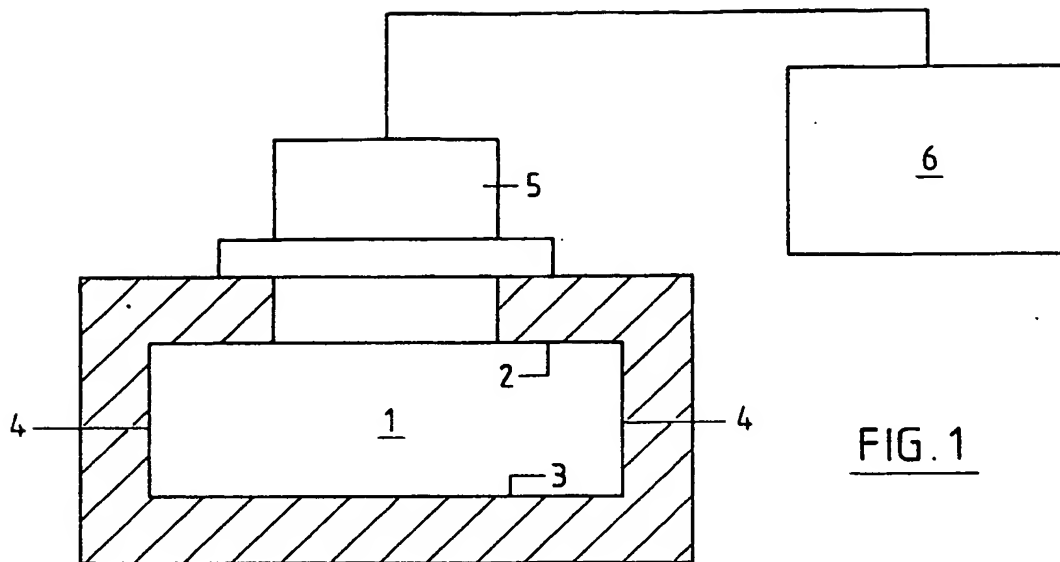
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1—13, dadurch gekennzeichnet, daß die durch die Oxidation freigesetzten Zellinhaltsstoffe in einem weiteren Verfahrensschritt einer anaeroben Fermentation oder Faulung unterworfen werden, und zwar unter Freigabe von Biogas.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1—14, dadurch gekennzeichnet, daß die durch die Oxidation freigesetzten Inhaltsstoffe als Protonendonatoren einem Denitrifikationsbecken oder einem Denitrifikationsteil einer biologischen Kläranlage zugeführt werden.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1—15, dadurch gekennzeichnet, daß der nach der Oxidation sowie ggf. nach der anaeroben Fermentation verbleibende Rest oder Restschlamm eingedickt und/oder entwässert wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1—16, dadurch gekennzeichnet, daß die Ultraschallbehandlung mit einer Leistungsdichte von mehr als 0,9 W/cm<sup>2</sup> erfolgt.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen



BEST AVAILABLE COPY